



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09230595 A**(43) Date of publication of application: **05.09.97**

(51) Int. Cl.

G03F 7/033**G03F 7/004****G03F 7/039****H01L 21/027**(21) Application number: **08063775**(22) Date of filing: **26.02.96**(71) Applicant: **NIPPON ZEON CO LTD**(72) Inventor: **TAKAHASHI SHINICHI
SONE ATSUSHI****(54) RESIST COMPOSITION AND ITS UTILIZATION****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist compsn. retaining high transparency by making polycyclic polyolefin resin carry an acid-unstable structure.

SOLUTION: This resist compsn. contains at least one kind of resin repeatedly carrying at least one kind of acid-unstable structure on polycyclic polyolefin resin as a base resin and a photosensitive acid generating

material as essential components. The acid-unstable structure has a group represented by an acid-unstable group, an acid-labile group, an acid-decomposable group, etc., known in the field of a chemical amplification type resist and the group is decomposed by an acid and increases the alkali solubility of the base resin. The polycyclic polyolefin resin is a known resin such as a polymer obtd. by ring opening polymn. of a monomer having a norbornane skeleton.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-230595

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 9 月 5 日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/033			G 0 3 F 7/033	
7/004	5 0 3		7/004	5 0 3
7/039	5 0 1		7/039	5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-63775

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 2 月 26 日

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 高橋 信一

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日

本ゼオン株式会社内

(72) 発明者 曾根 篤

神奈川県川崎市川崎区夜光 1 - 2 - 1 日

本ゼオン株式会社内

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物およびその利用

(57) 【要約】

【課題】 A r F エキシマレーザーなどの遠紫外線、X 先、電子線などの荷電粒子線といった放射線を用いる半導体素子の超微細加工に有用なレジストとして好適なレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 酸不安定性構造が基体樹脂に担持されている少なくとも 1 種類の樹脂 (A) と、光感応性酸発生物質 (B) とを必須成分とするレジスト組成物であって、樹脂 (A) の基体樹脂が多環式ポリオレフィン樹脂であることを特徴とするレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸不安定性構造が基体樹脂に担持されている少なくとも1種類の樹脂(A)と、光感応性酸発生物質(B)とを必須成分とするレジスト組成物であって、樹脂(A)の基体樹脂が多環式ポリオレフィン樹脂であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項2】 多環式ポリオレフィン樹脂がノルボルネン骨格を有するモノマーの開環重合体、その水素添加物、またはノルボルネン骨格を有するモノマーと他のオレフィン系モノマー類との付加重合物である請求項1記載のレジスト組成物。

【請求項3】 レジスト組成物中の光感応性酸発生物質(B)が3重量部であるとき、厚さ7,000オングストロームとなるように基板に塗布したレジスト膜の波長193nmにおける光線透過率が40%以上となる請求項1または2記載のレジスト組成物。

【請求項4】 請求項1から3のいずれかに記載のレジスト組成物を基板上に塗布する工程と、波長190~250nmの波長光源を用いて露光する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ICやLSI等の製造に用いるレジスト組成物及びその利用に関し、更に詳しくはArFエキシマレーザーなどの遠紫外線、X光、電子線などの荷電粒子線といった放射線を用いる半導体素子の超微細加工に有用なレジストとして好適なレジスト組成物及びその利用に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子を製造する場合、シリコンウエハ表面にレジストを塗布して感光膜を作り、光を照射して潜像を形成し、ついでそれを現像してネガまたはポジの画像を形成するリソグラフィ技術によって画像を得ている。ところで、IC、LSI、更にVLSIへと半導体の高集積化、高密度化、小型化、高速化が進むにつれ素子の微細加工に対する要求は高まり、現在では0.5μm以下の微細パターンを形成する技術が要求されている。しかしながら、近紫外線や可視光線を用いる従来のリソグラフィではこのような微細パターンの形成がきわめて困難であり、歩留りの低下も著しい。このため、波長350~450nmの近紫外線光を利用する従来のフォトリソグラフィに代えて、露光の解像度を高めるために、波長の短い遠紫外線(短波長紫外線)、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーなどを用いるリソグラフィ技術が研究されている。

【0003】近紫外線光を利用するリソグラフィには、基材高分子としてノボラック樹脂が使用されているが、この樹脂は波長350~450nmの紫外線光に対する透過性は良好なものの、それより短波長の遠紫外線

やKrFまたはArFエキシマレーザーのような波長の短い光に対しては透過率が極端に悪化するため、基体高分子としてノボラック樹脂を使用した場合には、十分な感度が得られない、パターン形状が悪いといった問題点が知られている。

【0004】KrFエキシマレーザー露光用化学増幅型レジストの基体樹脂として、ポリビニルフェノール誘導体を用いることは周知の技術であり、より透過率を向上させることを目的とした水素添加ポリビニルフェノール誘導体を基体高分子として用いる方法(特開平5-249673号公報など)などが知られている。またArFエキシマレーザー露光など、更に波長の短い光を用いるリソグラフィでは、短波長を吸収する芳香環が樹脂中に存在することは好ましくない。このため芳香環を持たないメタクリル酸エステル系共重合樹脂を用いることが検討されている(特開平7-199467号公報)。しかしながら、ArFエキシマレーザーを用いるリソグラフィについての研究は、まだ実用レベルに到達しておらず、レジスト特性のバランスの優れたものを得るために、新たなレジストの出現が望まれている段階である。

【0005】ところで透明性の高い樹脂としては、成形材料に用いられるアモルファスの多環式ポリオレフィン系樹脂が知られている(特開平1-168725号公報、特開平1-311120号公報、特開平1-190726号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平4-63807号公報)。しかしながら、これらの樹脂をレジスト用の基体樹脂として用いることは知られていなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】かかる従来技術のもとで、発明者らは、新たな短波長露光可能なレジスト組成物を得るべく鋭意研究した結果、多環式のポリオレフィン樹脂に酸不安定性構造を担持させた樹脂を用いると、短波長、特に250nm以下の波長でも高い透明性を保持することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして本発明によれば、酸不安定性構造が基体樹脂に担持されている少なくとも1種類の樹脂(A)と、光感応性酸発生物質(B)とを必須成分とするレジスト組成物であって、樹脂(A)の基体樹脂が多環式ポリオレフィン樹脂であることを特徴とするレジスト組成物が提供される。

【0008】以下、本発明について詳述する。本発明で用いられる樹脂(A)は、少なくとも1種類の酸不安定性構造が、基体樹脂である多環式ポリオレフィン樹脂に繰り返し担持されている樹脂である。本発明において酸不安定性構造とは、化学増幅レジストの分野で知られている酸不安定性基、酸レイビル基、酸分解性基などと表現されている基を有する構造であり、酸により分解され、基体樹脂のアルカリ可溶性を増加させる基を含む構

造である。具体的には、特公平2-27660号公報記載の α -ブチルエステル基、 α -ブチルカルボナート、特公平5-69420号公報に記載された3級アルキルオキシ基、 α -アミルオキシ基、 α -アミルオキシカルボニル基など3級アルキルオキシ基、3級アルキルオキシカルボニル基、3級アルキルオキシカルボニルオキシ基；特公平5-43451号公報記載のアセタール構造；特開平2-1641436号公報記載のケタール構造；特願平6-261054号明細書記載の1-アルキルシクロアルキルオキシ基、1-アルキルシクロアルキルオキシカルボニル基；特願7-284583号明細書記載の2以上の置換基を有する置換アリルオキシ基、置換アリルオキシカルボニル基、置換アリルオキシカルボニルオキシ基；などが例示される。これらの基は、基体樹脂に直接結合していても、2価以上の有機基を介して結合していても良い。

【0009】このような酸不安定性構造の中でも特に、 α -ブチル基を含有する構造（ α -ブチルオキシカルボニル基、 α -ブチルオキシ基、 α -ブチルオキシカルボニルオキシ基およびこれらが基体樹脂と2価の有機基を介して結合しているもの）、 α -アミル基を含有する構造（ α -アミルオキシ基、 α -アミルオキシカルボニル基およびこれらが基体樹脂と2価の有機基を介して結合しているもの）、1-アルキルシクロアルキルオキシ基を含有する構造（1-アルキルシクロアルキルオキシ基、1-アルキルシクロアルキルオキシカルボニル基およびこれらが基体樹脂と2価の有機基を介して結合しているもの）、2以上の置換基を有する置換アリルオキシ基を含有する構造（2以上の置換基を有する置換アリルオキシ基、置換アリルオキシカルボニル基、置換アリルオキシカルボニルオキシ基およびこれらが基体樹脂と2価の有機基を介して結合しているもの）などが好ましい例である。

【0010】本発明において基体樹脂となる多環式ポリオレフィン樹脂とは、特開平1-168725号公報、特開平1-311120号公報、特開平1-190726号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平4-63807号公報などで公知の樹脂であり、具体的にはノルボルネン骨格を有するモノマー（以下、ノルボルネン型モノマーという）の開環重合体、その水素添加物、またはノルボルネン型モノマーと他のオレフィン系モノマー類との付加重合物などであり、好ましくはノルボルネン型モノマーの開環重合体の水素添加物である。また、ノルボルネン型モノマーの開環重合体の水素添加物の水素添加の割合は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。ノルボルネン型モノマーとオレフィン系モノマー類との付加重合物の場合、他のオレフィン系モノマー類の使用量は、ノルボルネン型モノマーに対して50モル%以下、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モ

ル%以下である。

【0011】本発明で用いる樹脂（A）の重量平均分子量は、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィ）法で測定したポリスチレン換算値で、下限が通常5,000、好ましくは10,000であり、上限は通常100,000、好ましくは20,000である。この下限の範囲未満であると脆く、逆にこの上限を超えると解像性が低下することがある。

【0012】また、樹脂（A）中の酸不安定性構造の担持の割合は、基体樹脂中の全繰り返し構造単位を100としたとき、これらのうち酸不安定性構造が担持している構造単位が10~100、好ましくは20~80、より好ましくは30~70であり、酸不安定性構造の割合が少ないと感度や解像性の低下がおこり、酸不安定性構造の割合が多すぎるとパターンが細ることがある。

【0013】上述してきた樹脂（A）の原料となるモノマーとしては、（1）ノルボルネン型モノマー、（2）付加重合可能な他のオレフィン系モノマーが挙げられ、これらを目的に応じて適宜混合して用いることができる。酸不安定性構造を有さないモノマーのみを原料とした場合や、酸不安定性構造を有するモノマーの使用量が少ない場合は、酸不安定性構造を後から導入する変性反応により、上述の範囲の割合で樹脂に酸不安定性構造を担持させることができ、原料となるモノマーに予め酸不安定性構造を導入したものを十分量用いる場合は、必要に応じて他のモノマー成分と常法により反応させる。

【0014】酸不安定性構造を有するノルボルネン型モノマー（1）の具体例としては、上記公報や特開平2-227424号公報、特開平2-276842号公報などで公知の単量体であって、例えば、ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、ジメタノオクタヒドロナフタレン、ジメタノシクロペンタジエノナフタレン、シクロペンタジエンの3~4量体、シクロペンタジエンとテトラヒドロインデンとの付加物；これらのノルボルネン型モノマーのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体；置換又は非置換のノルボルネン型モノマーにハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基が付加したモノマー等が挙げられる。

【0015】このようなモノマーとして、より具体的には、例えば、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5,5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-オクチル-2-ノルボルネン、5-オクタデシル-2-ノルボルネン等；ジシク

ロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン当；ノルボルネンに一つ以上のシクロペンタジエンが付加した単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4:5, 8-ジメタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 4:5, 10:6, 9-トリメタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 5a, 6, 9, 9a, 10, 10a-ドデカヒドロアントラセン等；シクロペンタジエンがディールス・アルダー反応によって多量化した多環構造の単量体、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、ジシクロペンタジエン、2, 3-ジヒドロジシクロペンタジエン等；シクロペンタジエンとテトラヒドロインデンなどの付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 4b, 5, 8, 8a, 9a-オクタヒドロフルオレン、5, 8-メタノ-2, 3-シクロペンタジエノ-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン等；などが挙げられる。これらのなかでも6-メチル-1, 4:5, 8-ジメタノ-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン (MTD) などのジメタノオクタヒドロナフタレン類、ジシクロペンタジエン (DCP)、5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) 及びこれらの2種類の混合物が好ましい。

【0016】付加重合可能な他のオレフィン系モノマー(2)の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シクロヘキセンなどの脂環式オレフィン；3a, 5, 6, 7a-デトラヒドロ-4, 7-メタノ-1H-インデン等の非ノルボルネン型式式オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドロインデン、1, 5-ヘキサジエン、ノルボルナジエンなどの非共役ジエン；2-プロベニル-2, 5-ノルボルナジエン、1, 3, 5-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエンなどのトリエン類など、芳香族性のオレフィン系モノマーが例示される。

【0017】これらの各モノマーに、常法によって酸不安定性構造を導入し、酸不安定性構造を導入したモノマーを用い、特開平1-168725号公報、特開平1-311120号公報、特開平1-190726号公報、特開平3-14882号公報、特開平3-122137

号公報、特開平4-63807号公報に記載された方法で樹脂を合成すれば、本発明で用いる樹脂(A)が得られる。酸不安定性構造を導入したモノマーは、例えば2-カルボニルオキシメチルプロペンを、常法に従って、エステル交換反応、酸ハライド化したのちアルコールと反応、または脱水縮合剤を用いてカルボキシル基をエステル化する反応によって、酸不安定性基(オキシカルボニル型)を導入することで得られ、更にこれをシクロペンタジエン等のノルボルネン型モノマーと反応させて多環化合物を合成すれば、酸不安定性構造が導入されたノルボルネン型モノマーが得られる。

【0018】本発明において用いられる光感応性酸発生物質(B)(以下、PAGという)は、活性化放射線に露光されるとブレンステッド酸またはルイス酸を発生する物質であれば特に制限はなく、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α , α' -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物、 α -カルボニル- α' -スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物など公知のものを用いることができる。オニウム塩としては、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ジフェニルヨードニウムトリフレートなどのヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウムトリフレートなどのスルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、オキシニウム塩などが挙げられる。

【0019】ハロゲン化有機化合物としては、ハロゲン含有オキサジアゾール系化合物、ハロゲン含有トリアジン系化合物、ハロゲン含有アセトフェノン系化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン系化合物、ハロゲン含有スルホキサイド系化合物、ハロゲン含有スルホン系化合物、ハロゲン含有チアゾール系化合物、ハロゲン含有オキサゾール系化合物、ハロゲン含有トリアゾール化合物、ハロゲン含有2-ピロン系化合物、その他ハロゲン含有ヘテロ環状化合物、ハロゲン含有脂肪族炭化水素化合物、ハロゲン含有芳香族炭化水素化合物、スルフェニルハライド化合物などが挙げられ、具体的には、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(2, 3-ジブromo-3-クロロプロピル)ホスフェート、テトラブromoクロロブタン、ヘキサクロロベンゼン、ヘキサブromoベンゼン、ヘキサブromoシクロドデカン、ヘキサブromoビフェニル、アリルトリブromoフェニルエーテル、テトラクロロビスフェノールA、テトラブromoビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールAのビス(クロロエチル)エーテル、テトラブromoビスフェノールAのビス(ブromoエチル)エーテル、ビスフェノールAのビス(2, 3-ジクロロプロピル)エーテル、ビスフェノールAのビス(2, 3-ジブromoプロピル)エーテル、テトラクロロビスフェノールAのビス(2, 3-ジクロロプロピル)エーテル、テトラブromoビスフェノールAのビス(2, 3-ジブromoプロピル)エーテル、

テトラクロロビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールS、テトラクロロビスフェノールSのビス(クロロエチル)エーテル、テトラブロモビスフェノールSのビス(ブロモエチル)エーテル、ビスフェノールSのビス(2,3-ジクロロプロピル)エーテル、ビスフェノールSのビス(2,3-ジブロモプロピル)エーテル、トリス(2,3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロモフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジブロモフェニル)プロパンなどのハロゲン系難燃剤やジクロロジフェニルトリクロロエタン、ペンタクロロフェノール、2,4,6-トリクロロフェニル 4-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェニル 3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、4,5,6,7-テトラクロロフタリド、1,1-ビス(4-クロロフェニル)エタノール、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタノール、2,4,4',5-テトラクロロジフェニルスルフィド、2,4,4',5-テトラクロロジフェニルスルホンなどの有機クロロ系農薬などが例示される。

【0020】キノンジアジド化合物の具体例としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,1-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2,1-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸エステルのようなキノンジアジド誘導体のスルホン酸エステルや1,2-ベンゾキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸クロライド、1,2-ナフトキノ-1-ジアジド-6-スルホン酸クロライド、1,2-ベンゾキノ-1-ジアジド-5-スルホン酸クロライド等のキノンジアジド誘導体のスルホン酸クロライドなどが挙げられる。

【0021】 α , α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン系化合物としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α , α -ビス

(スルホニル)ジアゾメタンなどが挙げられる。 α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタン系化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有する α -カルボニル- α -スルホニルジアゾメタンなどが挙げられる。スルホン化合物の具体例としては、未置換、対称的にまたは非対称的に置換されたアルキル基、アルケニル基、アラルキル基、芳香族基、またはヘテロ環状基を有するスルホン化合物、ジスルホン化合物などが挙げられる。有機酸エ

テルとしては、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、リン酸エステルなどが挙げられ、有機酸アミドとしては、カルボン酸アミド、スルホン酸アミド、リン酸アミドなどが挙げられ、有機酸イミドとしては、カルボン酸イミド、スルホン酸イミド、リン酸イミドなどが挙げられる。

【0022】上述したようなPAGは、KrFエキシマレーザ用レジストにも用いられるものであるが、なかでも、芳香環を有さず、ArFエキシマレーザの波長付近(185, 5~220nm)の光吸収が少ないもの、例えば特開平7-199467号公報の第9~10欄に一般式(II)又は(III)で記載されたような化合物やその具体例、即ち、シクロヘキシルメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジシクロヘキシルスルホニルシクロヘキサノン、ジメチル(2-オキシシクロヘキシル)スルホニルトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、N-ヒドロキシルシイミドトリフルオロメタンスルホナート等が挙げられる。

【0023】これらのPAGは、単独で使用しても2種類以上を混合して用いてもよい。これらのPAGの配合量は、本発明で用いる樹脂100重量部に対して下限は通常0.01重量部、好ましくは0.2重量部であり、上限は通常50重量部、好ましくは30重量部である。0.01重量部未満ではパターンの形成が不可能となり、50重量部を超えると現像残が発生し易くなった。パターン形状が悪化するなどの問題が生じ、いずれの場合もレジストの性能上好ましくない。

【0024】本発明に於て、前記樹脂とPAGとからなるレジスト組成物は、溶剤に溶解させて用いる。溶剤は、一般にレジスト組成物用の溶剤として使用されているものを用いることができ、具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコールエーテル類；ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチルなどのエステル類；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エ

チル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチルなどのオキシカルボン酸エステル類；セロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類；プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのジエチレングリコール類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性溶媒などが例示され、これらは単独または2種類以上を混合して用いてもよい。

【0025】本発明においては、添加剤としてレジスト組成物に一般に添加されているもの、例えばレジスト組成物に一般に添加されるシリコン系又はフッ素系の界面活性剤、保存安定剤、増感剤、ストリーション防止剤など相溶性のある添加剤を含有させることができる。

【0026】本発明の組成物において、前記樹脂(A)は、放射線の照射により酸発生剤から制する酸の作用を受けて、被照射部分の溶解度が変化する。本発明の組成物は、アルカリ現像液を用いることにより、ポジ型レジストとして作用する。基体樹脂として多環式ポリオレフィン樹脂を用いることにより、耐ドライエッチング性、解像性、溶解抑制効果などのレジスト特性が向上する。

【0027】また、本発明のレジスト組成物のうち、特に光感応性酸発生物質(PAG)の量が3重量部である本発明のレジスト組成物を、膜厚7,000オングストロームに塗布したレジスト膜に波長193nmの光を照射したとき、光線透過率が20%以上、好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上であるものが実用的である。尚、ここで測定される光線透過率は、厚さ1mmの石英板にレジストを膜厚7,000オングストロームに塗布し、193nmの遠紫外線を照射することにより測定される光線透過率(%)である。

【0028】本発明のレジスト組成物は現像液として通常、アルカリ水溶液を用いるが、具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリの水溶液；エチルアミン、プロピルアミンなどの第一アミン類の水溶液；ジエチルアミン、ジプロピルアミンなどの第二アミンの水溶液；トリメチルアミン、トリエチルアミンなどの第三アミンの水溶液；ジエチルエタノールアミン、トリエタノール

アミンなどのアルコールアミン類の水溶液；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドなどの第四級アンモニウムヒドロキシドの水溶液などが挙げられる。また、必要に応じて、上記アルカリ水溶液にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤、樹脂の溶解抑制剤などを添加することができる。

【0029】本発明のパターン形成方法は、上述してきた本発明のレジスト組成物を基板上に回転塗布などの方法で塗布し、任意の膜厚（通常、乾燥膜厚で0.01 μ m~1 μ m程度）の膜を形成させ、これに波長190~250nmの波長光源を用いて露光するものである。また、膜を形成した後、露光前にレジストが熱により劣化しない範囲の温度、通常90~190℃、好ましくは120~170℃でバークするのがよい。温度がこの範囲を超えて低温であると表面難溶解層が発生し、逆に高温であると熱硬化や熱分解が起こる恐れがあるので好ましくない。露光光源として、マスクを介して露光できるArFエキシマレーザ光を用いるとき、とりわけ本発明の効果が発揮される。更に露光後のバークを行うのが普通であるが、この露光後バークは通常温度、即ち70~180℃である。現像は上述した現像液を用いればよい。

【0030】

【発明の効果】かくして本発明によれば、感度や解像度などレジスト諸特性に優れたレジスト組成物が得られ、更に本発明のレジスト組成物は遠紫外線光やArFエキシマレーザ光のような短波長光や電子線を充分に透過するので、微細加工された半導体素子を得ることができる。

【0031】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、各例中の部及び%は、特に断りのない限り重量基準である。なお、光線透過率は、光感応性酸発生物質(PAG)の量を3重量部に調製したレジスト組成物を、膜厚7,000オングストロームに塗布したレジスト膜に波長193nmの光を照射したときの透過率(%)を測定した値である。

【0032】(合成例) 水素添加ポリ 8-メチル-8-tert-ブチルカルボニルテトラシクロ[4,4,0,12,5,17,10]-3-ドデセン

tert-ブチルアルコール1mol、乾燥ジメチルアニリン1molを乾燥エーテル200mlに溶解させ、氷冷攪拌下、メタクリル酸クロライド1molを滴下した。滴下完了から更に2時間攪拌した後、水を加えて固体を溶解させ、次いでエーテルで抽出した。抽出後のエーテル

10

20

30

40

50

層は10%硫酸水溶液で洗浄後、乾燥した。溶媒を減圧留去し、残渣を蒸留し、 α -ブチルメタクリレートを精製した。このようにして得られた α -ブチルメタクリレート0.15molと、ジシクロペンタジエン0.15molとを混合し、 -20°C で2時間攪拌し、5-ブトキシカルボニル-5-メトキシ-2-ノルボルネンを得た(収率96%)。更に、得られた5-メトキシ-5- α -ブトキシカルボニル-2-ノルボルネン0.1molとジシクロペンタジエン0.05molとを混合し、重合禁止剤としてハイドロキノンWPO.005mol 10 加え、 200°C で3時間反応させて、8-メチル-8- α -ブトキシカルボニルテトラシクロ[4, 4, 0, 12, 5, 17, 10]-3-ドデセンを得た。

【0033】重合容器内で、上述の方法により得られた8-メチル-8- α -ブトキシカルボニルテトラシクロ[4, 4, 0, 12, 5, 17, 10]-3-ドデセン100molをトルエンに、モノマー濃度10重量%となるように溶解させ、ここに分子量調節剤として1-ヘキセン0.70mol、ジエチルアルミニウムクロライド0.25mol、六塩化タングステン0.15molの順に 20 加え、 70°C で1時間反応させた。反応後、イソプロピルアルコールで凝固・乾燥させて、ポリ(8-メチル-8- α -ブトキシカルボニルテトラシクロ[4, 4, 0, 12, 5, 17, 10]-3-ドデセン)を得た。続いて得られたポリマー溶液の半量に、トリエタノールアミンの20重量%水溶液を加え、攪拌した後、水層を分離し、有機層を耐圧反応容器内に移し、触媒としてパラジウム-カーボン(活性炭担持パラジウム:Pd濃度5%)10重量部を加え、水素ガス圧10Kg/cm²条件で、 150°C 4時間反応させ、水素添加した。得られた反応 30 液は、冷却後、反応系より触媒を濾別し、濾液にメタノールを添加してポリマーを凝固・乾燥させた。得られた

水素添加ポリ(8-メチル-8- α -ブトキシカルボニルテトラシクロ[4, 4, 0, 12, 5, 17, 10]-3-ドデセン)の水素添加率は、¹H-NMRスペクトルから約95%であった。

【0034】残るポリマー溶液の半量に、トリエタノールアミンの20重量%水溶液を加え、攪拌した後、水層を分離し、有機層を耐圧反応容器内に移し、触媒としてパラジウム-カーボン(活性炭担持パラジウム:Pd濃度5%)10重量部を加え、水素ガス圧10Kg/cm²条件で、 110°C 3時間反応させ、水素添加した。得られた反応液は、冷却後、反応系より触媒を濾別し、濾液にメタノールを添加してポリマーを凝固・乾燥させた。得られた水素添加ポリ(8-メチル-8- α -ブトキシカルボニルテトラシクロ[4, 4, 0, 12, 5, 17, 10]-3-ドデセン)の水素添加率は、¹H-NMRスペクトルから約80%であった。

【0035】(実施例1~5、比較例1~3)樹脂濃度が14重量%となるように、表1記載の処方で樹脂および光感応性酸発生物質をシクロヘキサノンに溶解させた後、0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルター(ミリポア社製)で濾過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をシリコンウエハー上にスピンコートした後、 120°C で60秒間のベークを行うことにより膜厚7,000オングストロームのレジスト膜を形成した。このウエハーをArFエキシマステッパー(N A=0.55)とテスト用レクチルを用いて露光を行った。続いて、各ウエハーについてテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で1分間の浸漬現象を行い、ポジ型パターンを得た。得られたレジスト膜の透過率と解像度は表1に示す通りであった。

【0036】

【表1】

(表 1)

	樹脂		酸発生剤		透過率 (%)	解像度 ($\mu\text{m}/\text{s}$)
	水添率	重量部	種類	重量部		
実施例 1	95%	100	PAG 1	3	51.9	0.18
実施例 2	95%	100	PAG 3	3	70.0	0.18
実施例 3	80%	100	PAG 1	3	47.1	0.22
実施例 4	未水添	100	PAG 1	3	33.3	0.30
実施例 5	95%	100	PAG 2	3	20.5	0.28
比較例 1	---	100	PAG 1	3	13.0	0.50
比較例 2	---	100	PAG 1	3	5.2	1.0
比較例 3	---	100	PAG 1	3	5.1	1.0

【0037】【樹脂の欄】

・実施例の樹脂は、合成例にて得られた樹脂である。

・比較例 1 の樹脂は、4-ヒドロキシビニルフェノールと α -ブチルメタクリレートとの57:43（仕込みモル比）の共重合体である。

・比較例 2 の樹脂は、4-ヒドロキシビニルフェノールと3-メチル-2-ブテニルメタクリレートとの54:46（仕込みモル比）の共重合体である。

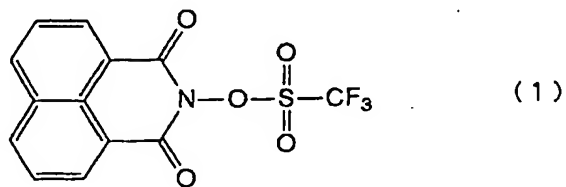
*・比較例 3 の樹脂は、4-ヒドロキシビニルフェノールと4-（ α -ブチルオキシカルボニルメチル）ビニルフェノールとの50:50（仕込みモル比）の共重合体である。

30 【酸発生剤の欄】

PAG 1 = トリフェニルスルホネート トリフレート

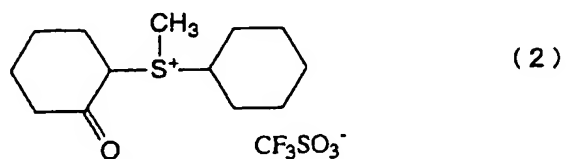
PAG 2 = 次式 (1)

* 【化 1】



PAG 3 = 次式 (2)

※ ※ 【化 2】



【0038】この結果から、透過率が低いと Ar F エキシマレーザ露光ではパターンが十分得られないというこ

とが判る。